

# Bilan des études AQUAREF relatives aux risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage en eaux souterraines

Pauline MOREAU  
Jean Philippe GHESTEM

BRGM

*Journée technique échantillonnage « risques de contamination lors des opérations  
d'échantillonnage »*

# Introduction

- Objectif : évaluer les risques de contamination lors des opérations d'échantillonnage en eau souterraine
- Substances « à risque »
  - Citées dans Arrêté surveillance – Eau souterraine (07/08/15)

Nom molécule	Code SANDRE	LQ avis agrément (ng/L)
n-Butyl Phtalate (DBP)	1462	400 (ac) / 50 (31/12/18)
Butyl benzyl phtalate (BBP)	1924	400 (ac) / 50 (31/12/18)
DEHP (Di(2-ethylhexyl)phtalate)	6616	400
Bisphenol A	2766	50 (ac) / 20 (31/12/18)
Bisphenol S	7594	20 (31/12/2018)
4-nonylphenols ramifiés	1958	100
4-tert-Octylphenol	1959	30
Acide perfluoro-octanoïque (PFOA)	5347	10 (ac) / 2 (31/12/18)
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	6561	10 (ac) / 2 (31/12/18)
Acide perfluoro-n-heptanoïque (PFHpA)	5977	2 (31/12/2018)
Acide perfluoro-n-hexanoïque (PFHxA)	5978	10 (ac) / 2 (31/12/18)
Acide perfluorodecane sulfonique (PFDS)	6550	2 (31/12/2018)
Perfluorohexanesulfonic acid (PFHS)	6830	10 (ac) / 2 (31/12/18)
N-Butylbenzenesulfonamide	5299	100 (31/12/2018)

# Introduction

- Spécificité contexte « Eaux souterraines »
  - Piézomètre, puits :
    - Matériel : pompes, tuyaux de plusieurs mètres
    - Réalisation de blancs plus délicate que pour d'autres contextes
  - AEP : renvoi au problème flaconnage (laboratoire) ou risques opérateur (cf étude INERIS parabène)
- Questions ?
  - Quel matériel contamine : pompes, tuyaux, .... ?
  - Quelle (s) méthode (s) appliquer ?
    - Essais sur site ? en laboratoire : représentativité ?
    - Manipulation de grandes quantités d'eau ? Exempte d'analytes ? Contenant ?
    - Étude statique: quel est le relargage d'un matériel dans l'eau?
    - Étude dynamique: quel est le comportement du tuyau en situation réelle d'échantillonnage y compris prenant en compte la purge ? ...
- Présentation des différentes études / méthodologies (avantages / inconvénients)
- Résultats concernant les substances retrouvées



# Etudes réalisées

Etude	Objectif	Type d'étude	Site	Protocole	Substances
1		Différentes natures de tuyaux	Piézomètre	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A
2	Blanc matériel	Différentes natures de tuyaux et de pompes	Laboratoire	1	Chlordécone
3		Différentes natures de tuyaux et de pompes	Laboratoire	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A, NBBS
4	Comparaison de protocoles	Pompe /Seau	Source	2	Phtalates, alkylphénols, Bisphénol A, métaux
5	Essai collaboratif	Matériels et pratiques de plusieurs opérateurs	Piézomètre	plusieurs	Métaux, pesticides, composés organiques volatils

# Etude 1: méthodologie

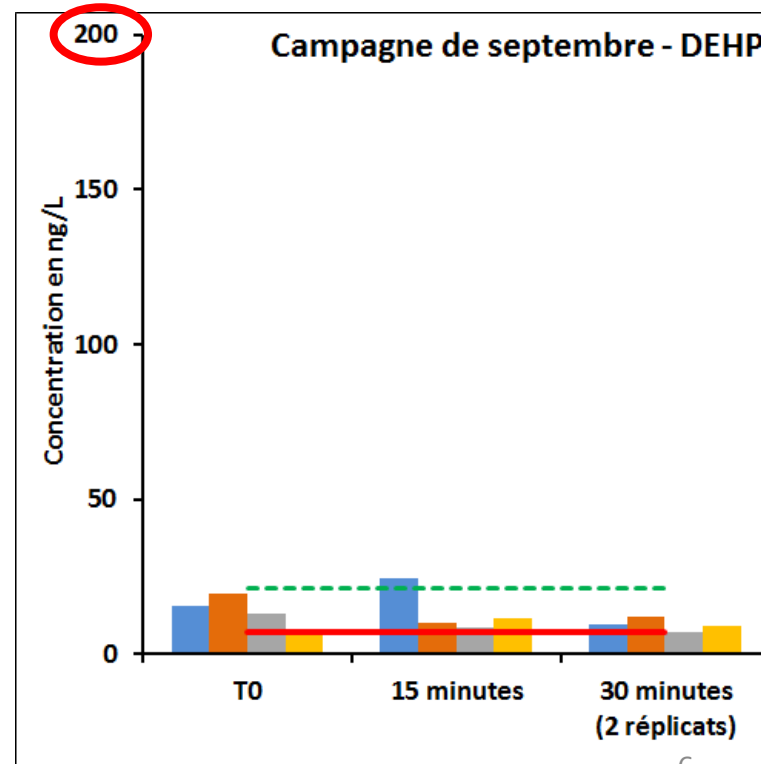
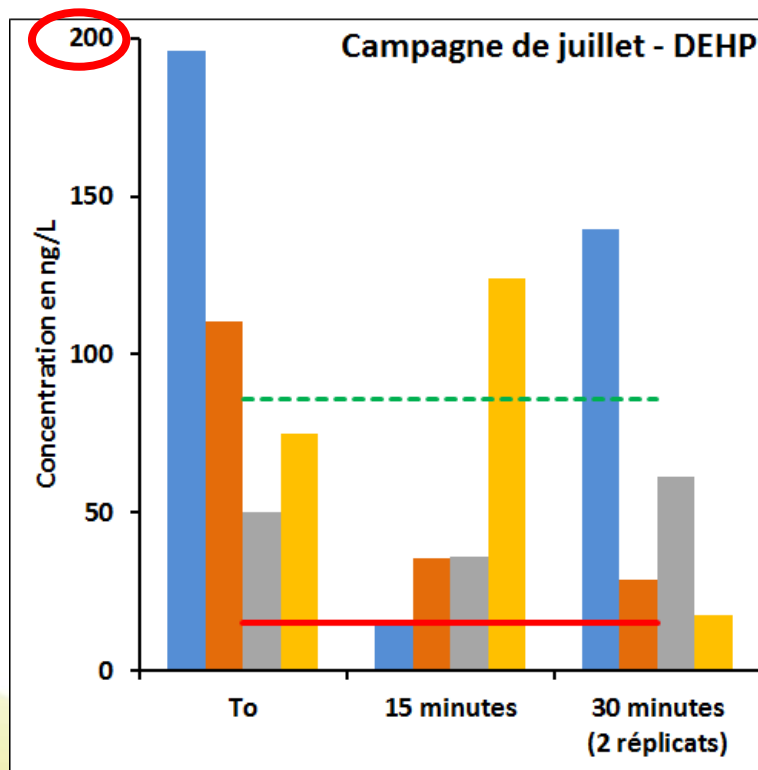
- Plusieurs matériels testés (pompe identique MP1)
  - Tuyau téflon
  - Tuyau PVC « sans phtalates »
  - Tuyau PVC type jardinage
  - Matériel neuf ou déjà utilisé
- Prélèvement d'un échantillon pour analyse au début / après 15 min / après 30 min (réplicat) : quelle influence de la purge?
- Plusieurs campagnes, 1 ou 2 journées chacune
- Molécules ciblées: phtalates, PFC, alkylphénols, bisphénol A
- Flaconnage fourni par le laboratoire d'analyse
- LQ analytiques basses (ex: phtalates < 50 ng/L)
- Blanc flaconnage sur le terrain (éviair bouteille verre)



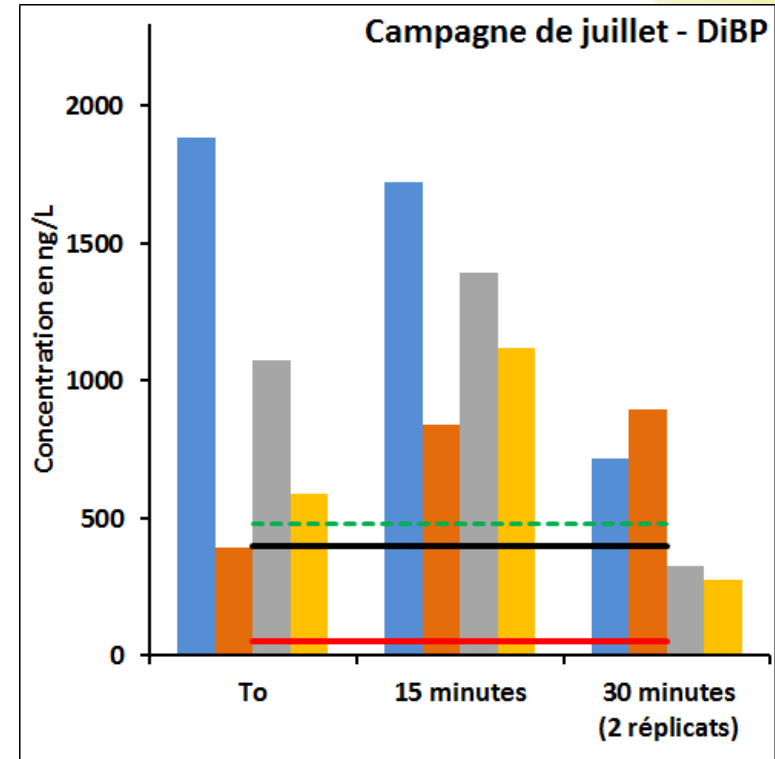
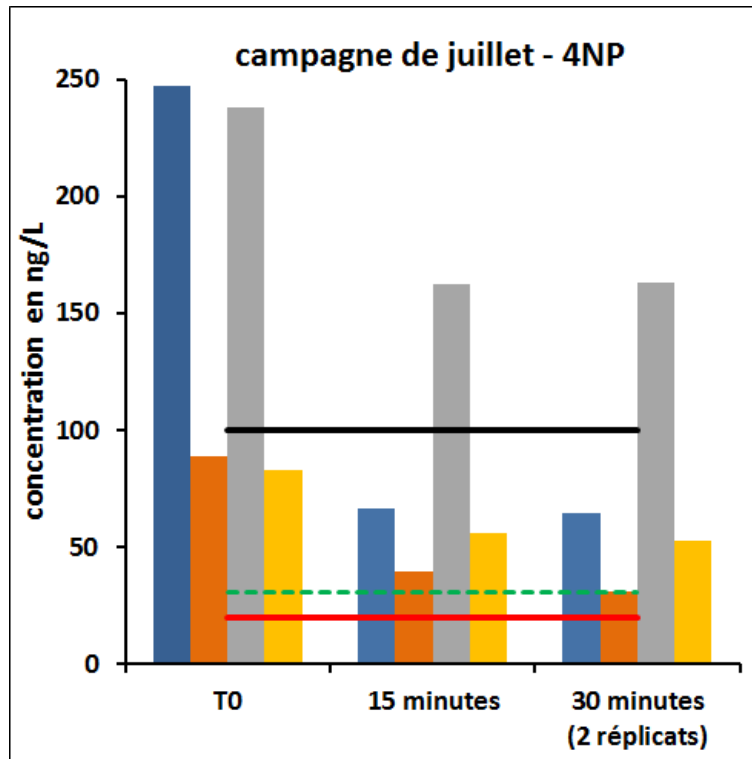
# Etude 1: Résultats (1)

LQ avis agrément: 400ng/L

- TEFLON
- PVC « sans phtalates » neuf
- PVC « sans phtalates » non neuf
- PVC type jardinage
- LQ laboratoire
- LQ réglementaire
- Blanc Evian



# Etude 1: Résultats (2)



- TEFLON
- PVC « sans phtalates » neuf
- PVC « sans phtalates » non neuf
- PVC type jardinage
- LQ laboratoire
- LQ réglementaire
- Blanc Evian

# Etude 1: Conclusions

- Retour d'expérience:
  - Difficultés:
    - analytiques pour certaines molécules (DEP, DiBP, DBP)
    - liées au milieu: certaines substances sont présentes dans le milieu?
  - Avantages :
    - Échantillonnage représentatif, en situation réelle
    - Possibilité de tester plusieurs matériels dans un temps raisonnable
- Bilan opérationnel
  - Doutes sur la fiabilité de la surveillance aux LQ réglementaires pour **DiBP** (400ng/L), **DEP** (50ng/L au 31/12/18), **DBP** (400ng/L => 50ng/L)
  - Ces essais n'identifient pas de matériel « à proscrire »
  - Cette étude ne constitue pas un cas général pour s'affranchir de la réalisation de blancs, y compris pour les substances non quantifiées



# Etudes réalisées

Etude	Objectif	Type d'étude	Site	Protocole	Substances
1		Différentes natures de tuyaux	Piézomètre	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A
2	Blanc matériel	Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Chlordécone
3		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A, NBBS
4	Comparaison de protocoles	Pompe /Seau	Source	2	Phtalates, alkylphénols, Bisphénol A, métaux
5	Essai collaboratif	Matériels et pratiques de plusieurs opérateurs	Piézomètre	plusieurs	Métaux, pesticides, composés organiques volatils

# Etude 2: Méthodologie



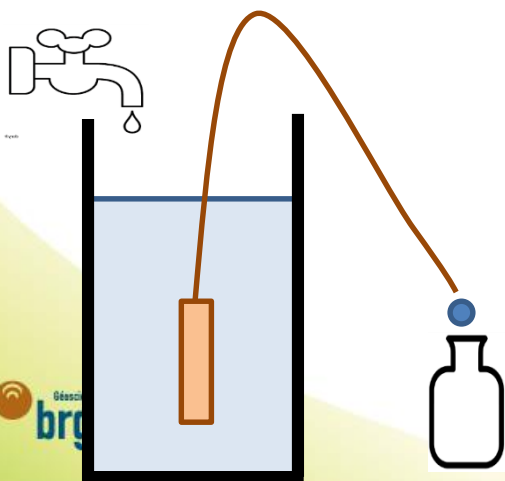
- Chlordécone: pesticide anciennement utilisé dans les bananeraies en Guadeloupe et Martinique



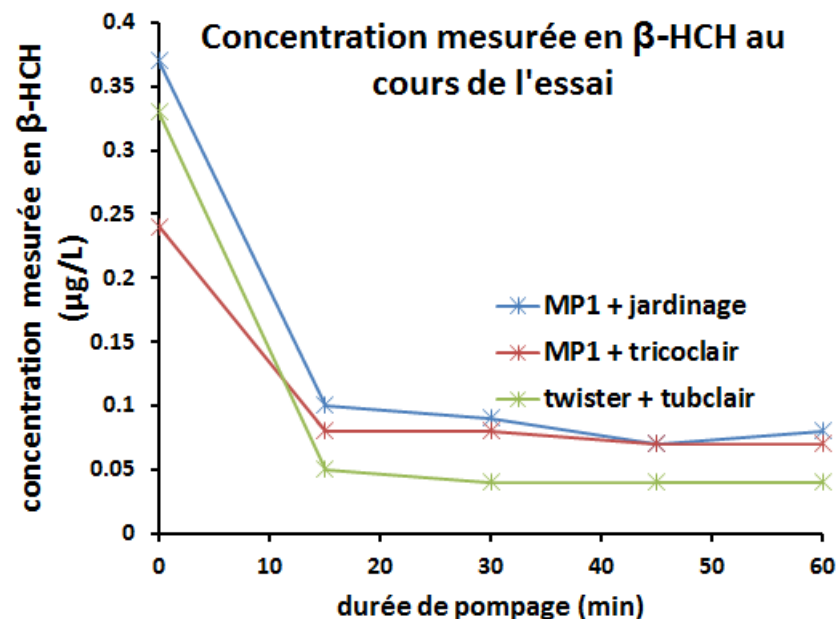
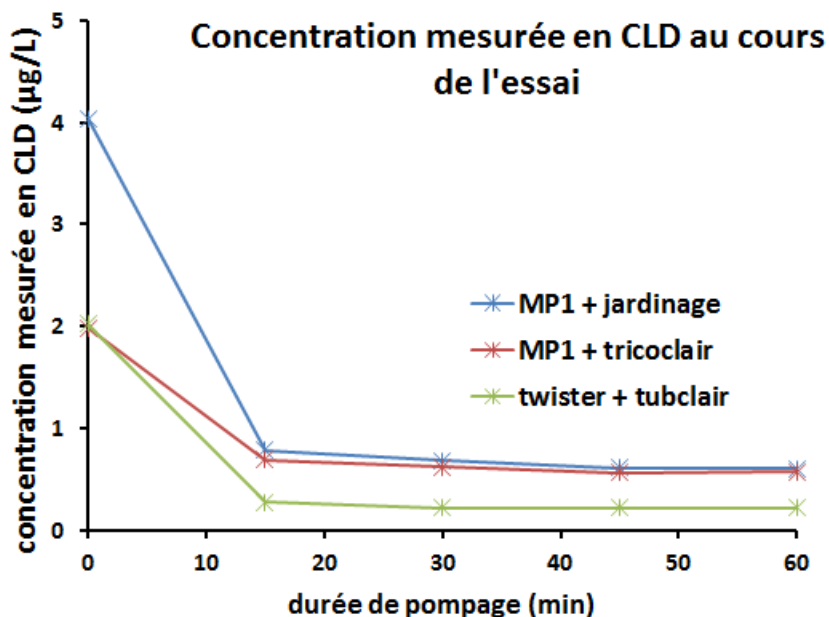
- Soupçon de contamination sur matériel échantillonnage eau souterraine

- Réalisation de blanc:

- Eau du robinet
- Contenant plastique 100L
- Prélèvements pour analyses après 0, 15, 30, 45, 60 min de pompage + analyse directe eau robinet (contrôle)
- 3 matériels :
  - Pompe Twister / tuyau tubclair (PVC)
  - Pompe MP1 / tuyau tricoclair (PVC)
  - Pompe MP1 / tuyau type jardinage (PVC)
- Analyses réalisées au BRGM



# Etude 2: résultats et conclusions



- Retour d'expérience:
  - Si maîtrise aisée de la qualité de l'eau de départ: méthode simple et opérationnelle
- Bilan opérationnel:
  - Pour certaines substances rinçage très difficile d'un tuyau contaminé
    - Rincer le matériel le plus rapidement possible après échantillonnage
    - Matériel dédié pour les sites les plus contaminés

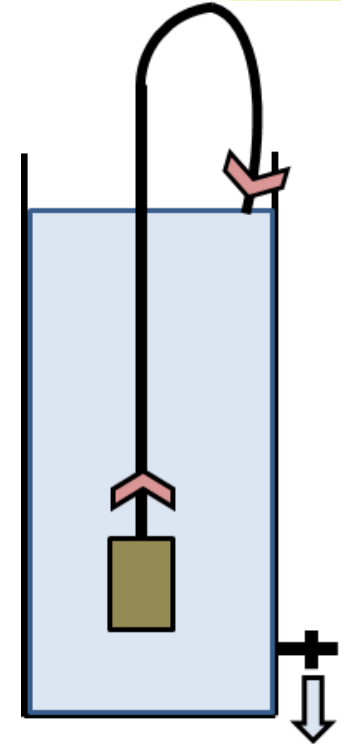
# Etudes réalisées

Etude	Objectif	Type d'étude	Site	Protocole	Substances
1	Blanc matériel	Différentes natures de tuyaux	Piézomètre	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A
2		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Chlordécone
3		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A, NBBS
4	Comparaison de protocoles	Pompe /Seau	Source	2	Phtalates, alkylphénols, Bisphénol A, métaux
5	Essai collaboratif	Matériels et pratiques de plusieurs opérateurs	Piézomètre	plusieurs	Métaux, pesticides, composés organiques volatils

# Etude 3: méthodologie

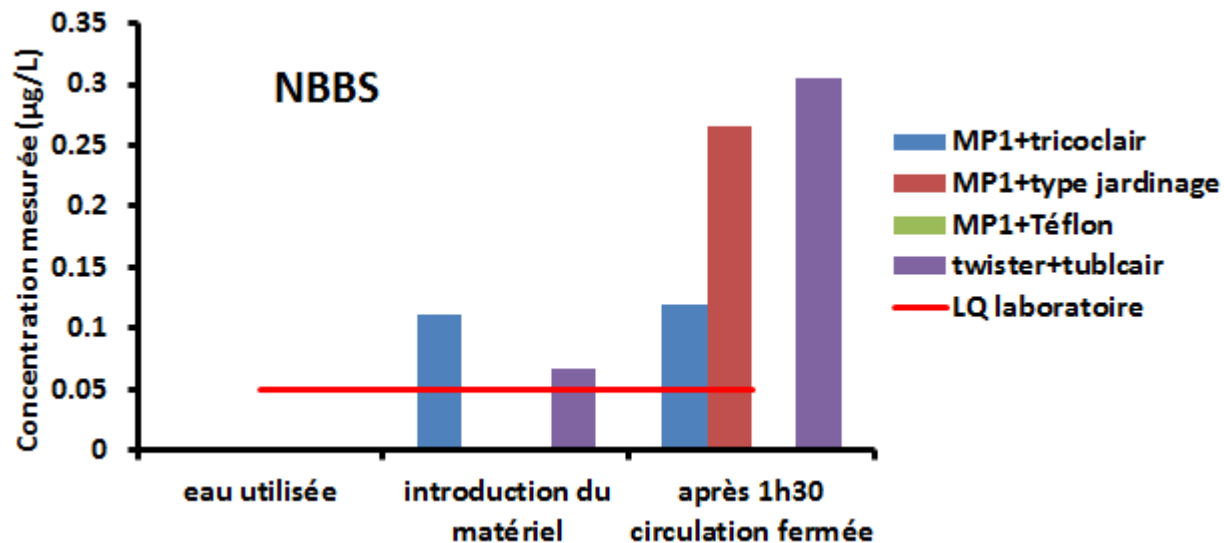


- Molécules ciblées: phtalates, PFC, alkylphénols, bisphénol A et S, NBBS
- Circulation fermée
- Plusieurs matériels testés:
  - Pompe twister / tubclair
  - Pompe MP1 / tricocclair
  - Pompe MP1 / tuyau jardinage
  - Pompe MP1 / tuyau téflon
  - Vidange entre chaque configuration testée
- Flaconnage fourni par les laboratoires d'analyse
- 2 répliquats par prélèvement



Robinet de soutirage pour le prélèvement des échantillons

# Etude 3: résultats et conclusions



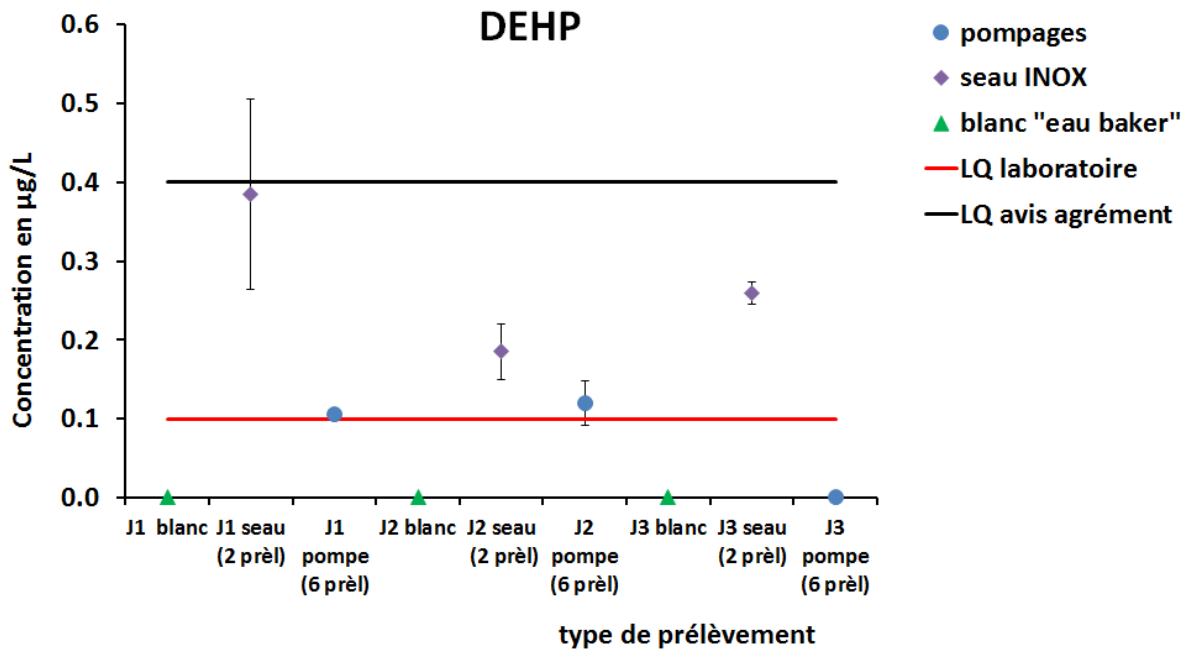
- Retour d'expérience:
  - Protocole simple, peu onéreux, adapté pour toutes les substances et tous les matériels de pompage
  - Difficile de faire un lien direct avec la concentration relarguée en condition réelle du fait de la recirculation d'eau (accumulation)
  - Pas de purge avec l'eau de pompage
- Bilan opérationnel:

Contamination par le NBBS à confirmer en situation piézomètre (cf étude 1)

# Etudes réalisées

Etude	Objectif	Type d'étude	Site	Protocole	Substances
1	Blanc matériel	Différentes natures de tuyaux	Piézomètre	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A
2		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Chlordécone
3		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A, NBBS
4	Comparaison de protocoles	Pompe /Seau	Source	2	Phtalates, alkylphénols, Bisphénol A, métaux
5	Essai collaboratif	Matériels et pratiques de plusieurs opérateurs	Piézomètre	plusieurs	Métaux, pesticides, composés organiques volatils

# Etude 4



- Retour d'expérience:
  - Résultats indirects par rapport aux objectifs de l'étude (incertitude échantillonnage)
  - Essais en conditions réelles d'échantillonnage
- Bilan opérationnel:
  - Risque de contamination plus important en cas d'utilisation de seau plutôt qu'une pompe (DEHP et Zn essentiellement)

Sorption des molécules sur le tuyau?

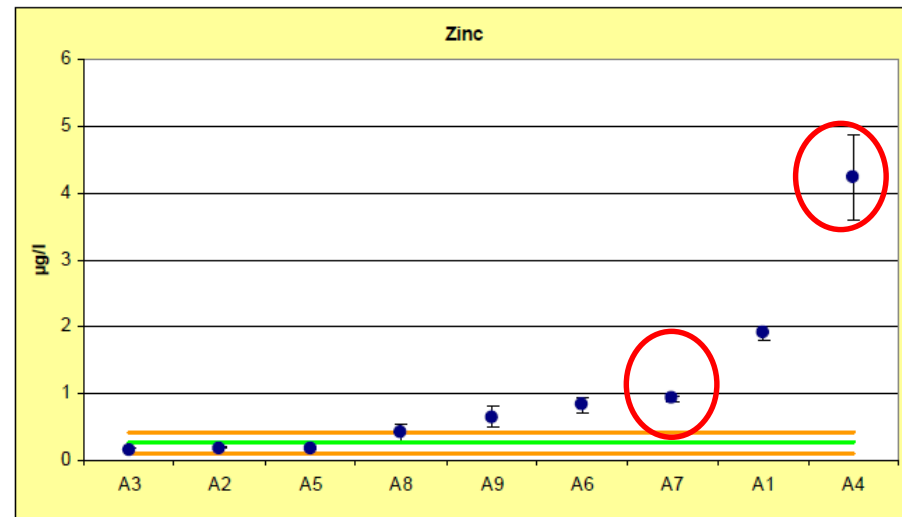


# Etudes réalisées

Etude	Objectif	Type d'étude	Site	Protocole	Substances
1	Blanc matériel	Différentes natures de tuyaux	Piézomètre	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A
2		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Chlordécone
3		Différentes natures de tuyaux et de pompe	Laboratoire	1	Phtalates, PFC, alkylphénols, Bisphénol A, NBBS
4	Comparaison de protocoles	Pompe /Seau	Source	2	Phtalates, alkylphénols, Bisphénol A, métaux
5	Essai collaboratif	Matériels et pratiques de plusieurs opérateurs	Piézomètre	plusieurs	Métaux, pesticides, composés organiques volatils

# Etude 5

- Essai collaboratif échantillonnage 2009
- Chaque participant (9) a procédé avec son matériel
- Station: piézomètre
- Retour d'expérience:
  - Pour certains éléments (ex Zn) difficulté analytique combinée à un risque de contamination
  - Résultat indirect
- Bilan opérationnel:
  - Utilité de faire des contrôles qualité interne
  - Cf étude INERIS



# Conclusions / perspectives

- Travaux qui ont porté sur de nombreuses substances (35) => pas de risque de contamination identifié dans ces essais pour l'échantillonnage de la plupart des substances
- **Exception:** doute sur la fiabilité des données de surveillance (échantillonnage + analyse)
  - Phtalates : DBP, DEP, DiBP
  - Alkylphénols: 4NP
  - NBBS (à confirmer en situation réelle d'échantillonnage)
- **ATTENTION: ces résultats ont été obtenus sur un nombre restreint de sites / de matériels**
- Adapter la conception de l'étude / le matériel ... aux objectifs
- Problématique d'adsorption de ces molécules sur les tuyaux? ...
- Nouveaux essais collaboratifs sur ces substances à risque ?

# Recommandations opérationnelles

- Avec ces études, pas de type de tuyau à « proscrire »
- Néanmoins: recommandation de réaliser les échantillonnages avec un matériel de fabrication contrôlée (ex: tuyau de qualité alimentaire)
- En routine, les contrôles qualités peuvent être délicats à mettre en œuvre (quantité et qualité de l'eau à manipuler) mais sont indispensables

# Merci pour votre attention, questions?

- Rapports AQUAREF des études présentées
  - GHESTEM JP. (2012) – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates en eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-61777-FR, 30 p., 7 ill.
  - MOREAU (2014) – Impact de la nature du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance des phtalates, des alkylperfluorés et des alkylphénols en eau souterraine – BRGM/RP-64274-FR
  - GAL F., GHESTEM J.P., BRISTEAU S., TAILAME A.L., BRACH M. (2014) – Eaux souterraines et chlordécone : impact du matériel d'échantillonnage. Rapport final. BRGM/RP-63194-FR, 22 p.
  - MOREAU P., YARI A., GHESTEM J-P. (2015) – Impact du matériel d'échantillonnage sur les données de surveillance de substances organiques en eau souterraine: essais en laboratoire. Rapport final. BRGM/RP-65035-FR, 30p
  - MOREAU P., GHESTEM JP (2015) – Estimation des incertitudes liées à l'échantillonnage : étude de cas en eau souterraine. Rapport AQUAREF 2015 - BRGM/RP-65133-FR, 47 p.
  - GHESTEM J.P., FISICARO P., CHAMPION R. (2009) – Essai collaboratif sur l'échantillonnage en eau souterraine. BRGM/RP-57687-FR, 175 p. ; 20 tableaux. ; 63 figures. ; 10 annexes.